

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2006-091798**

(43)Date of publication of application : **06.04.2006**

---

(51)Int.Cl. *G03F 7/11 (2006. 01)*  
*G03F 7/20 (2006. 01)*  
*H01L 21/027 (2006. 01)*

---

(21)Application number : **2004-305183** (71)Applicant : **SHIN ETSU CHEM CO LTD**

(22)Date of filing : **20.10.2004** (72)Inventor : **HATAKEYAMA JUN**  
**HARADA YUJI**

---

(30)Priority

Priority number : **2004121506** Priority date : **16.04.2004** Priority country : **JP**  
**2004244030** **24.08.2004** **JP**

---

(54) **PATTERNING METHOD AND RESIST OVERCOAT MATERIAL TO BE USED FOR THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enables excellent immersion lithogoraphy through a simplified process and to obtain a rectangular pattern which has high sensitivity through exposure to light of 180 to 250 nm in wavelength from an ArF excimer laser.

SOLUTION: In a patterning method by immersion lithography, a protective coating film is formed on a photoresist layer formed on a wafer, from a resist overcoat material, developing is performed after exposing the layer structure to light in water, wherein a water-insoluble, alkali-soluble material is used as the resist overcoat material.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-91798

(P2006-91798A)

(43) 公開日 平成18年4月6日(2006.4.6)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/11 (2006.01)</b>	G03F 7/11 501	2H025
<b>G03F 7/20 (2006.01)</b>	G03F 7/20 521	5F046
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 565	
	H01L 21/30 515D	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2004-305183 (P2004-305183)	(71) 出願人	000002060
(22) 出願日	平成16年10月20日 (2004.10.20)		信越化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2004-121506 (P2004-121506)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(32) 優先日	平成16年4月16日 (2004.4.16)	(74) 代理人	100079304
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2004-244030 (P2004-244030)	(74) 代理人	100114513
(32) 優先日	平成16年8月24日 (2004.8.24)		弁理士 重松 沙織
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	畠山 潤
			新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
			信越化学工業株式会社新機能材料技術研 究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法及びこれに用いるレジスト上層膜材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 簡略化されたプロセスにより良好な液浸リソグラフィーを可能とし、ArFエキシマレーザー等の波長180～250nmの露光によって高感度で矩形形状のパターンを得る。

【解決手段】 ウエハーに形成したフォトリソレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として非水溶性でアルカリ可溶性の材料を用いる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として非水溶性でアルカリ可溶性材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

## 【請求項 2】

液浸リソグラフィーが、180～250nmの範囲の露光波長を用い、投影レンズとウエハーの間に水を挿入させたものである請求項 1 記載のパターン形成方法。

## 【請求項 3】

露光後に行う現像工程において、アルカリ現像液によりフォトレジスト層の現像とレジスト上層膜材料の保護膜の剥離とを同時に行う請求項 1 又は 2 記載のパターン形成方法。

## 【請求項 4】

レジスト上層膜材料として、フッ素を有する繰り返し単位と、アルカリに溶解する親水性基を有する繰り返し単位とを共重合したポリマーを用いることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のパターン形成方法。

## 【請求項 5】

上記ポリマーを、フォトレジスト層を溶解しない溶媒に溶解させて用いることを特徴とする請求項 4 記載のパターン形成方法。

## 【請求項 6】

上記溶媒が、アルキルアルコール又はフッ素化アルキルアルコールである請求項 5 記載のパターン形成方法。

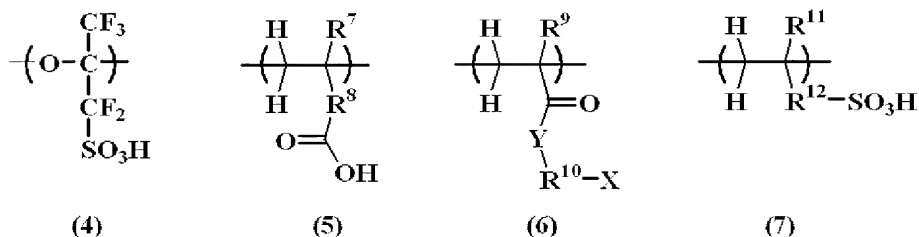
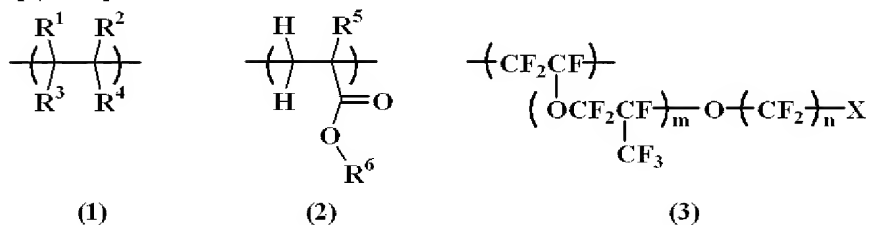
## 【請求項 7】

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において用いる上記レジスト上層膜材料であって、フッ素を有する繰り返し単位とスルホ基又はカルボキシル基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を膜形成成分とすることを特徴とするレジスト上層膜材料。

## 【請求項 8】

フッ素を有する繰り返し単位が下記一般式 (1) 及び (2) から選ばれる繰り返し単位であり、スルホ基又はカルボキシル基を有する繰り返し単位が下記一般式 (3) ～ (7) から選ばれる繰り返し単位であることを特徴とする請求項 7 記載のレジスト上層膜材料。

## 【化 1】



(式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は水素原子、フッ素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～1

10

20

30

40

50

0の部分的もしくは全てがフッ素で置換されたアルキル基、炭素数1～10の部分的もしくは全てがフッ素で置換されたアルキルエーテル基から選ばれる基であり、ヒドロキシ基を有していてもよく、 $R^3$ と $R^4$ が結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよいが、 $R^1 \sim R^4$ のうちいずれかが少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 $R^5$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ である。 $R^7$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。 $R^6$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基又はアミド基を有していてもよいが、少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 $R^8$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基を有していてもよく、 $R^{12}$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、 $R^{10}$ は炭素数1～10のアルキレン基であり、 $R^9$ 、 $R^{11}$ は水素原子又はメチル基である。 $X$ はカルボキシル基又はスルホ基であり、 $Y$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ である。 $m$ は0～10の整数、 $n$ は1～10の整数である。)

10

#### 【請求項9】

炭素数4以上の高級アルコール、非極性溶媒及びフッ素系溶媒から選ばれる溶媒に溶解してなる請求項7又は8記載のレジスト上層膜材料。

#### 【請求項10】

溶媒がアルキルアルコール又はフッ素化アルキルアルコールである請求項9記載のレジスト上層膜材料。

20

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、波長180～250nm、特に波長193nmのArFエキシマレーザーを光源とし、投影レンズとウエハーの間に水を挿入する液浸フォトリソグラフィにおいて、フォトリソレジスト保護膜として用いるレジスト上層膜材料及びこれを用いたレジストパターンの形成方法に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、現在汎用技術として用いられている光露光では、光源の波長に由来する本質的な解像度の限界に近づきつつある。

30

#### 【0003】

レジストパターン形成の際に使用する露光光として、水銀灯のg線(436nm)もしくはi線(365nm)を光源とする光露光が広く用いられた。更なる微細化のための手段として、露光波長を短波長化する方法が有効とされ、64Mビット(加工寸法が0.25μm以下)DRAM(ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー)以降の量産プロセスには、露光光源としてi線(365nm)に代わって短波長のKrFエキシマレーザー(248nm)が利用された。しかし、更に微細な加工技術(加工寸法が0.2μm以下)を必要とする集積度256M及び1G以上のDRAMの製造には、より短波長の光源が必要とされ、10年ほど前からArFエキシマレーザー(193nm)を用いたフォトリソグラフィが本格的に検討されてきた。当初ArFリソグラフィは180nmノードのデバイス作製から適用されるはずであったが、KrFエキシマリソグラフィは130nmノードデバイス量産まで延命され、ArFリソグラフィの本格適用は90nmノードからである。更に、NAを0.9にまで高めたレンズと組み合わせて65nmノードデバイスの検討が行われている。次の45nmノードデバイスには露光波長の短波長化が推し進められ、波長157nmのF<sub>2</sub>リソグラフィが候補に挙げられた。しかしながら、投影レンズに高価なCaF<sub>2</sub>単結晶を大量に用いることによるスキャナーのコストアップ、ソフトペリクルの耐久性が極めて低いためのハードペリクル導入に伴う光学系の変更、レジストのエッチング耐性の低下等の種々の問題により、F<sub>2</sub>リソグラフィの先送りと、ArF液浸リソグラフィの早期導入が提唱された(非特許文献1:Proc. SPIE

40

50

V o l . 4 6 9 0 x x i x ) 。

【 0 0 0 4 】

A r F 液浸リソグラフィー用において、投影レンズとウエハーの間に、水を含浸させることが提案されている。193nmにおける水の屈折率は1.44であり、NA1.0以上のレンズを使ってもパターン形成が可能で、理論上はNAを1.44にまで上げることができる。NAの向上分だけ解像力が向上し、NA1.2以上のレンズと強い超解像技術の組み合わせで45nmノードの可能性が示されている（非特許文献2：P r o c . S P I E V o l . 5 0 4 0 p 7 2 4）。

【 0 0 0 5 】

ここで、レジストの上に水が存在することによる様々な問題が指摘された。発生した酸や、クエンチャーとしてレジストに添加しているアミン化合物が水に溶解してしまうことによる形状変化や、膨潤によるパターン倒れなどである。そのため、レジストと水との間に保護膜を設けることが有効であることが提案されている（非特許文献3：2 n d I m m e r s i o n W o r k S h o p , J u l y 1 1 , 2 0 0 3 , R e s i s t a n d C o v e r M a t e r i a l I n v e s t i g a t i o n f o r I m m e r s i o n L i t h o g r a p h y）。

【 0 0 0 6 】

レジスト上層の保護膜は、今まで反射防止膜として検討された経緯がある。例えば、特許文献1～3：特開昭62-62520号公報、特開昭62-62521号公報、特開昭60-38821号公報に示されるARCOR法などである。ARCOR法はレジスト上部に透明な反射防止膜を形成し、露光後剥離する工程を含む方法であり、その簡便な方法で、微細かつ高精度及び合わせ精度の高いパターンを形成する方法である。反射防止膜として低屈折率材料のパーフルオロアルキル化合物（パーフルオロアルキルポリエーテル、パーフルオロアルキルアミン）を用いると、レジストー反射防止膜界面の反射光を大幅に低減し、寸法精度が向上する。フッ素系の材料としては、前述の材料以外に特許文献4：特開平5-74700号公報に示されるパーフルオロ（2，2-ジメチル-1，3-ジオキソール）-テトラフルオロエチレン共重合体、パーフルオロ（アリルビニルエーテル）、パーフルオロブテニルビニルエーテルの環化重合体などの非晶質ポリマーなどが提案されている。

【 0 0 0 7 】

しかし、上記パーフルオロアルキル化合物は、有機物との相溶性が低いことから、塗布膜厚を制御するための希釈液にはフロンなどが用いられているが、周知の通りフロンは現在環境保全の観点からその使用が問題となっている。また、上記化合物は均一な成膜性に問題があり、反射防止膜としては十分であるとはいえなかった。また、フォトレジストの現像前に、反射防止膜をフロンの剥離しなければならなかった。そのため、従来装置に反射防止膜剥離用のシステムの増設をしなければならない、フロン系溶剤のコストがかなりかさむなどと実用面でのデメリットが大きかった。

【 0 0 0 8 】

従来装置に増設なしで反射防止膜の剥離を行うとすると、現像ユニットを使って剥離を行うのが最も望ましい。フォトレジストの現像ユニットで用いられる溶液は、現像液であるアルカリ水溶液と、リンス液である純水であるので、これらの溶液で容易に剥離できる反射防止膜材料が望ましいといえる。

【 0 0 0 9 】

そのため、数多くの水溶性の反射防止膜材料及びこれらを用いるパターン形成方法が提案された。例えば、特許文献5～7：特開平6-273926号公報、特開平6-289620号公報、特開平7-160002号公報などである。

【 0 0 1 0 】

ところが、水溶性保護膜は、露光中に水に溶解してしまうので液浸リソグラフィーには用いることができない。非水溶性のフッ素系ポリマーは特殊なフロン系の剥離剤が必要であるということとフロン系溶媒専用の剥離カップが必要という問題があり、非水溶性で、

10

20

30

40

50

簡便に剥離可能なレジスト保護膜が求められていた。

【0011】

レジスト上層の反射防止膜として、理想的な値は、大気屈折率にレジスト膜の屈折率を乗じた値の平方根である。メタクリル系、シクロオレフィン系ポリマーベースのArFレジストの193nmにおける屈折率は約1.72であるので、大気中の露光であれば1.72の平方根の1.31が最適な上層膜の屈折率である。液浸露光の場合、例えば液浸材料として水を用いれば水の屈折率1.44にレジスト膜の屈折率1.72を乗じた値の平方根、1.57が最適になる。

【0012】

ここで、2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithographyで報告されているフッ素系ポリマーの屈折率は1.38と低く、最適値から大きくずれている。

【0013】

ここで図1～9に、波長193nmの液浸露光においてレジストの屈折率を1.72、Si基板上に屈折率(n値)1.5、消光係数(k値)0.4、膜厚85nmの反射防止膜、その上にレジスト膜、その上にレジスト保護膜(TARC)の積層構造を仮定し、レジスト保護膜の屈折率と膜厚、レジスト膜厚を変化させたときのレジスト保護膜から水への反射率を計算した。TARCの膜厚、レジストの膜厚の変化によって周期的に反射率が変動する。レジストの反射率が最低になるTARCの膜厚(矢印の部分)を最適なTARC膜厚とする。反射率の目標値を2%以下(Reflectivity 0.02以下)と設定する。水の屈折率よりもTARCの屈折率の方が低い(1.3、1.4)場合、反射率が4%を超えてしまう。2%以下の反射を得るためのTARCの屈折率は1.55、1.60、1.65であり、上記屈折率1.57付近が最適な屈折率であることが分かる。

【0014】

【非特許文献1】Proc. SPIE Vol. 4690 xxix

【非特許文献2】Proc. SPIE Vol. 5040 p724

【非特許文献3】2nd Immersion Work Shop, July 11, 2003, Resist and Cover Material Investigation for Immersion Lithography

【特許文献1】特開昭62-62520号公報

【特許文献2】特開昭62-62521号公報

【特許文献3】特開昭60-38821号公報

【特許文献4】特開平5-74700号公報

【特許文献5】特開平6-273926号公報

【特許文献6】特開平6-289620号公報

【特許文献7】特開平7-160002号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、良好な液浸リソグラフィーを可能とし、しかもフォトリソレジスト層の現像時に同時に除することができて、優れたプロセス適用性を有する液浸リソグラフィー用の上層膜材料、及びこのような材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、非水溶性で、かつアルカリ水溶液に溶解可能な材料で、しかもフォトリソレジスト層とミキシングしない材料をレジスト保護膜として用いれば、アルカリ水による現像時に、現像と一括して剥離可能であり、プロセス的な適用性がかなり広くなることを知見し、本発明をなすに至ったものである

。  
【 0 0 1 7 】

即ち、本発明は下記のパターン形成方法及びこれに用いるレジスト上層膜材料を提供する。

請求項 1 :

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において、上記レジスト上層膜材料として非水溶性でアルカリ可溶性材料を用いることを特徴とするパターン形成方法。

請求項 2 :

液浸リソグラフィーが、180～250nmの範囲の露光波長を用い、投影レンズとウエハーの間に水を挿入させたものである請求項 1 記載のパターン形成方法。

請求項 3 :

露光後に行う現像工程において、アルカリ現像液によりフォトレジスト層の現像とレジスト上層膜材料の保護膜の剥離とを同時に行う請求項 1 又は 2 記載のパターン形成方法。

請求項 4 :

レジスト上層膜材料として、フッ素を有する繰り返し単位と、アルカリに溶解する親水性基を有する繰り返し単位とを共重合したポリマーを用いることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のパターン形成方法。

請求項 5 :

上記ポリマーを、フォトレジスト層を溶解しない溶媒に溶解させて用いることを特徴とする請求項 4 記載のパターン形成方法。

請求項 6 :

上記溶媒が、アルキルアルコール又はフッ素化アルキルアルコールである請求項 5 記載のパターン形成方法。

請求項 7 :

ウエハーに形成したフォトレジスト層上にレジスト上層膜材料による保護膜を形成し、水中で露光を行った後、現像を行う液浸リソグラフィーによるパターン形成方法において用いる上記レジスト上層膜材料であって、フッ素を有する繰り返し単位とスルホ基又はカルボキシル基を有する繰り返し単位とを共重合してなる高分子化合物を膜形成成分とすることを特徴とするレジスト上層膜材料。

請求項 8 :

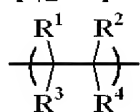
フッ素を有する繰り返し単位が下記一般式 (1) 及び (2) から選ばれる繰り返し単位であり、スルホ基又はカルボキシル基を有する繰り返し単位が下記一般式 (3) ～ (7) から選ばれる繰り返し単位であることを特徴とする請求項 7 記載のレジスト上層膜材料。

10

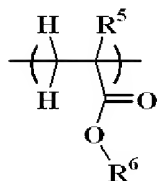
20

30

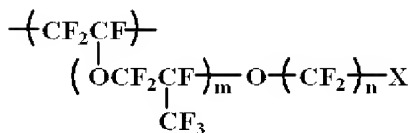
【化 1】



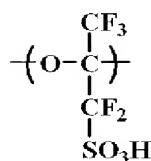
(1)



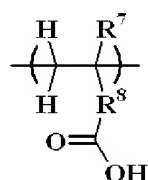
(2)



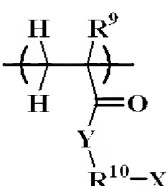
(3)



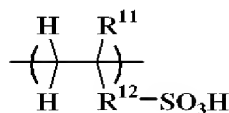
(4)



(5)



(6)



(7)

10

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10の部分的もしくは全てがフッ素で置換されたアルキル基、炭素数1～10の部分的もしくは全てがフッ素で置換されたアルキルエーテル基から選ばれる基であり、ヒドロキシ基を有していてもよく、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ が結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよいが、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうちいずれかが少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 $\text{R}^5$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ である。 $\text{R}^7$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。 $\text{R}^6$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、エステル基、エーテル基、ヒドロキシ基又はアミド基を有していてもよいが、少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 $\text{R}^8$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基を有していてもよく、 $\text{R}^{12}$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～10のアルキレン基であり、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ は水素原子又はメチル基である。 $\text{X}$ はカルボキシル基又はスルホ基であり、 $\text{Y}$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ である。 $m$ は0～10の整数、 $n$ は1～10の整数である。)

20

30

請求項9：

炭素数4以上の高級アルコール、非極性溶媒及びフッ素系溶媒から選ばれる溶媒に溶解してなる請求項7又は8記載のレジスト上層膜材料。

請求項10：

溶媒がアルキルアルコール又はフッ素化アルキルアルコールである請求項9記載のレジスト上層膜材料。

【発明の効果】

【0018】

本発明のパターン形成方法によれば、良好な液浸リソグラフィを可能とし、ArFエキシマレーザー等の波長180～250nmの露光によって高感度で矩形形状のパターンを与え、しかもアルカリ現像時にレジスト上層膜材料による保護膜を同時に剥離し得て、プロセスも簡略化される。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の液浸リソグラフィによるパターン形成方法において用いるレジスト上層膜材料としては、非水溶性でアルカリ可溶性（アルカリ現像液に可溶性）であり、しかもフォトレジスト層とミキシングしない非相溶性のものであればいずれのものでもよいが、特にフッ素を有する繰り返し単位と、アルカリに溶解する親水性基を有する繰り返し単位とを共重合したポリマーを用いることが好ましい。この場合、アルカリに溶解する親水性基を

50

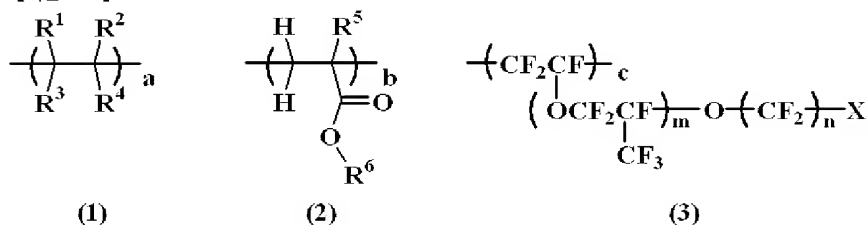


有する繰り返し単位としては、スルホ基又はカルボキシル基を有する繰り返し単位が好ましい。

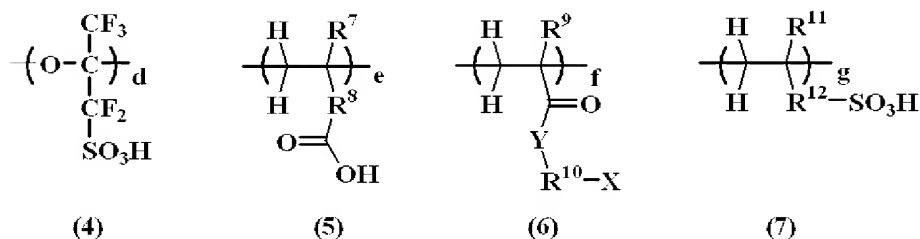
【0020】

更には、フッ素を有する繰り返し単位が下記一般式(1)及び(2)から選ばれる繰り返し単位であり、スルホ基又はカルボキシル基を有する繰り返し単位が下記一般式(3)～(7)から選ばれる繰り返し単位であることが好ましい。

【化2】



10



20

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は水素原子、フッ素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10の部分的もしくは全てがフッ素で置換されたアルキル基、炭素数1～10の部分的もしくは全てがフッ素で置換されたアルキルエーテル基から選ばれる基であり、ヒドロキシ基を有していてもよく、 $\text{R}^3$ と $\text{R}^4$ が結合してこれらが結合する炭素原子と共に環を形成してもよいが、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ のうちいずれかが少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 $\text{R}^5$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、又は $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$ である。 $\text{R}^7$ は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基である。 $\text{R}^6$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、エステル基( $-\text{COO}-$ 基)、エーテル基( $-\text{O}-$ 基)、ヒドロキシ基( $-\text{OH}$ 基)又はアミド基( $-\text{NHCO}-$ 基)を有していてもよいが、少なくとも1個以上のフッ素原子を含む。 $\text{R}^8$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、エーテル基を有していてもよく、 $\text{R}^{12}$ は単結合、又は炭素数1～4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基であり、 $\text{R}^{10}$ は炭素数1～10のアルキレン基であり、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{11}$ は水素原子又はメチル基である。 $\text{X}$ はカルボキシル基又はスルホ基であり、 $\text{Y}$ は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ である。 $m$ は0～10、特に1～8の整数、 $n$ は1～10、特に1～8の整数である。)

30

【0021】

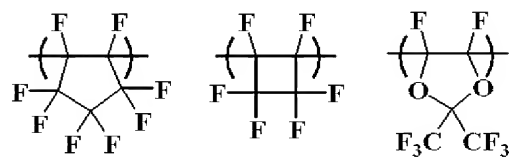
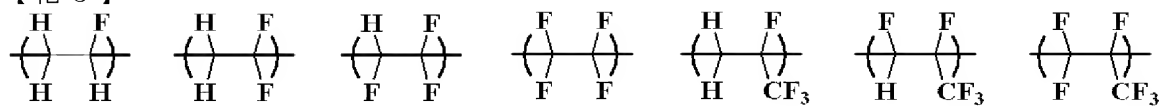
この場合、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基等が挙げられ、アルキレン基としては、これらアルキル基から水素原子1個が脱離したものが挙げられる。

40

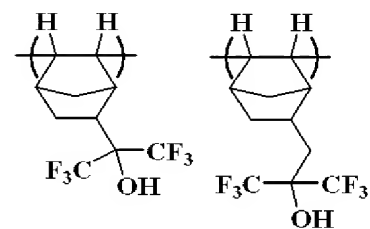
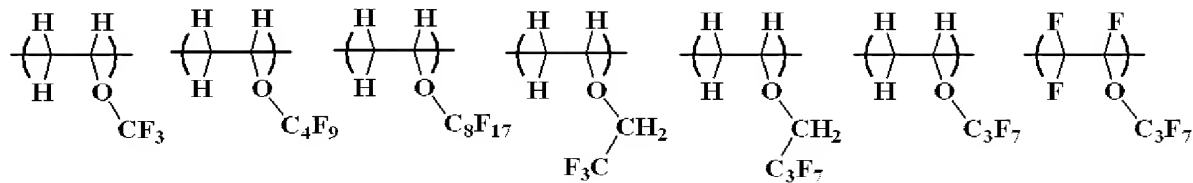
【0022】

上記一般式(1)で示される繰り返し単位として具体的には、下記のものを例示することができる。

【化 3】



10

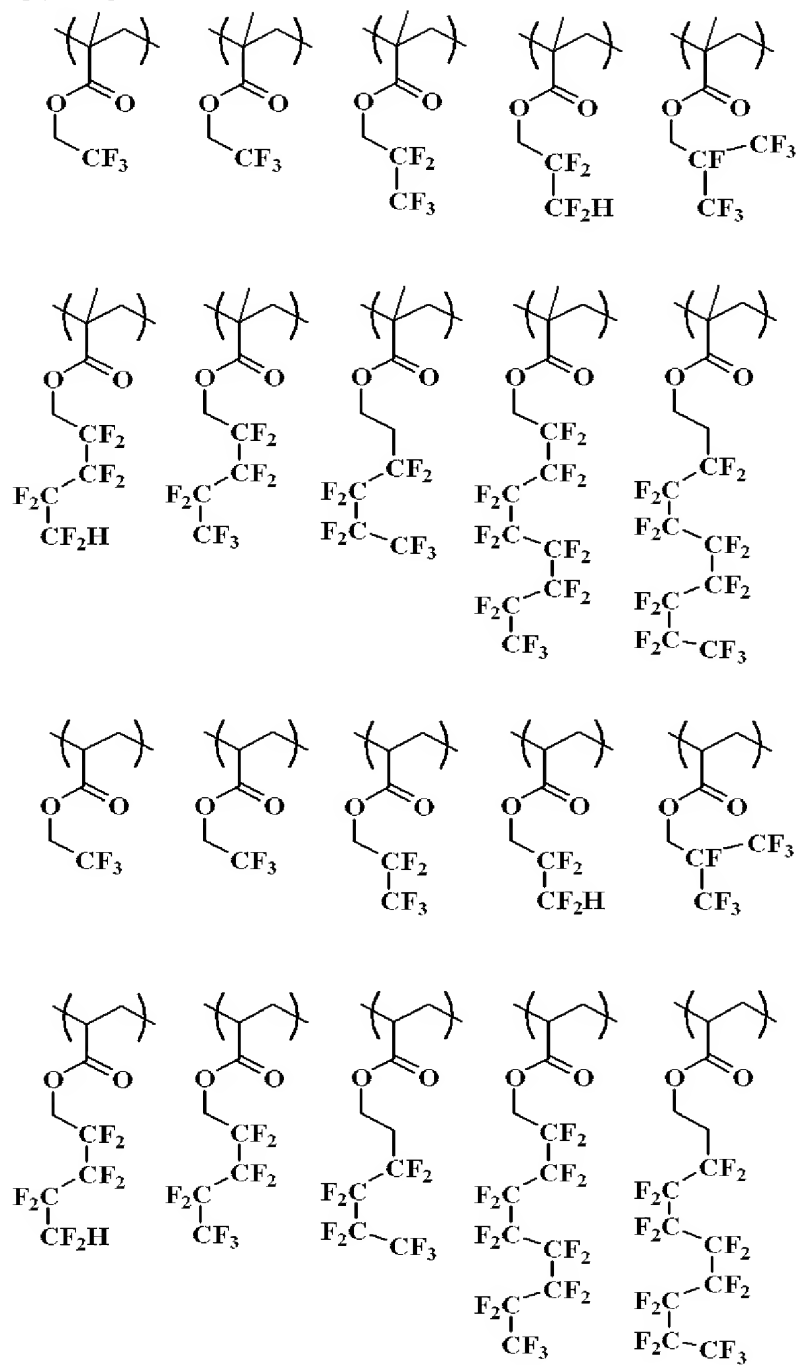


20

【 0 0 2 3 】

また、一般式（２）で示される繰り返し単位は、具体的には下記に例示することができる。

【化 4】



10

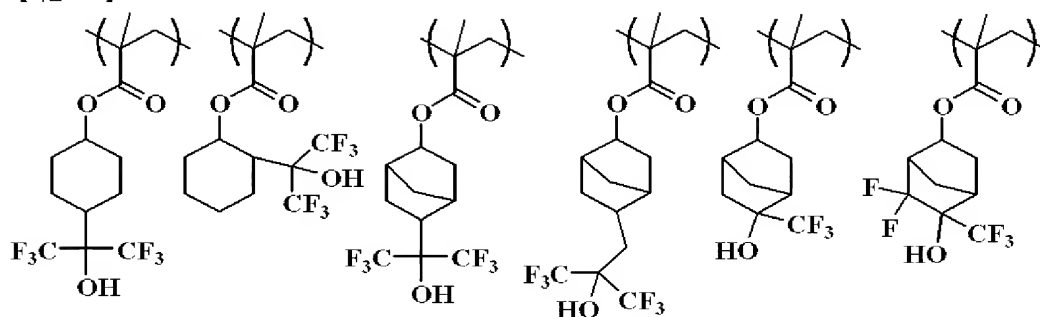
20

30

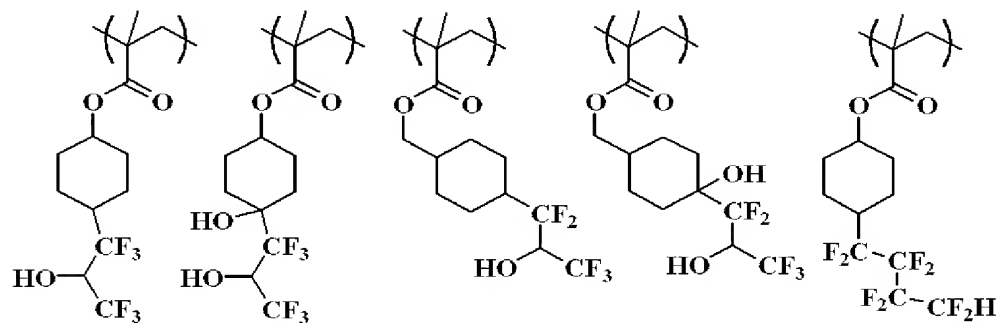
40

【 0 0 2 4 】

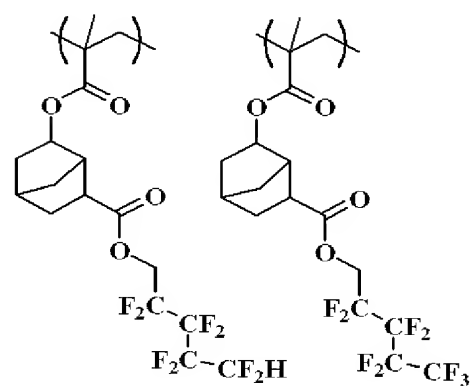
## 【化 5】



10



20

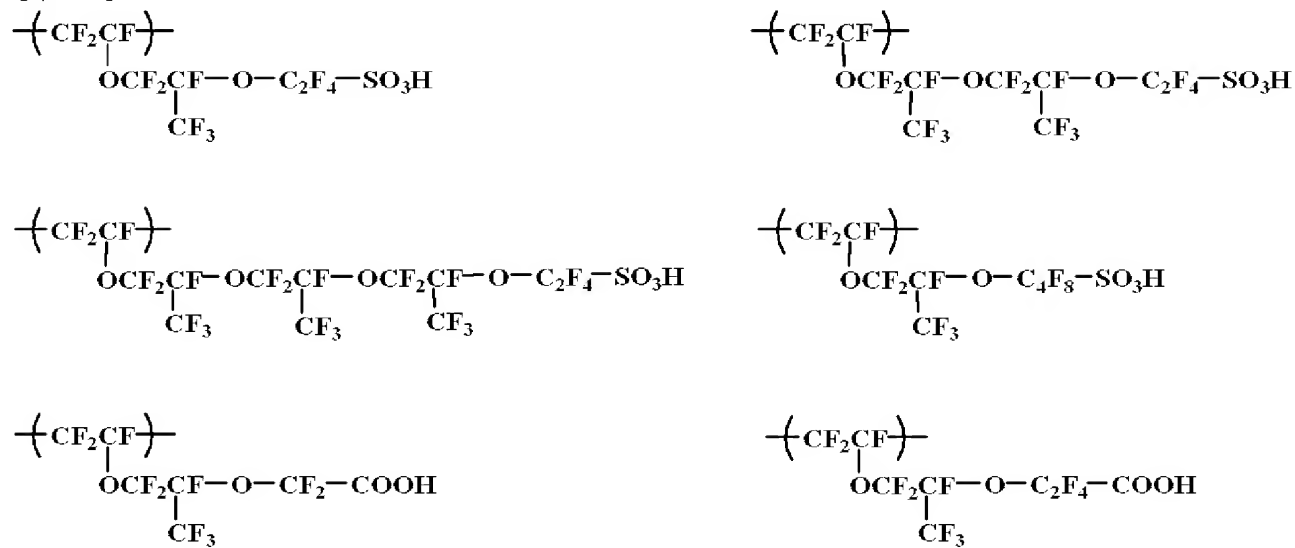


30

## 【 0 0 2 5 】

一般式（3）で示される繰り返し単位は、具体的には下記に例示することができる。

## 【化 6】



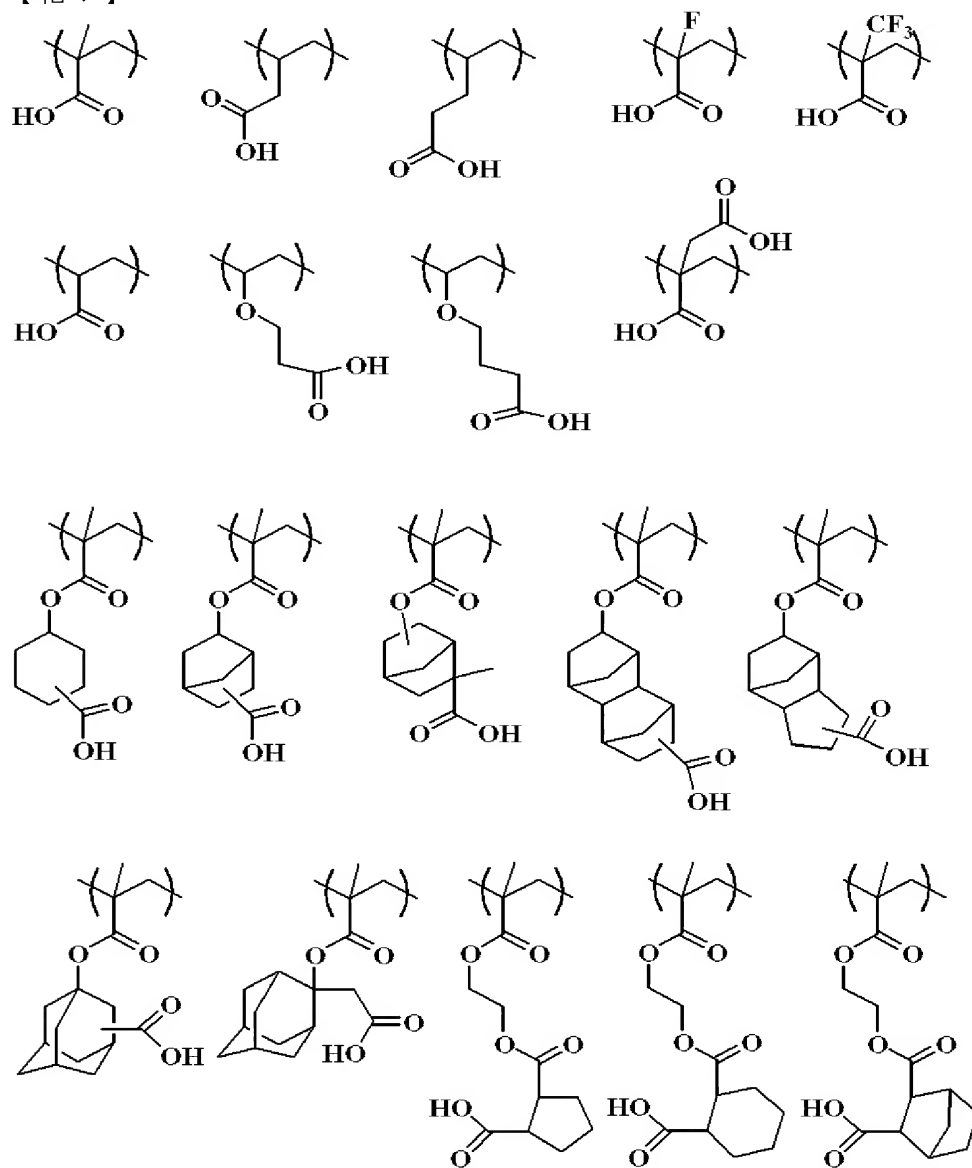
40

50

【 0 0 2 6 】

一般式（５）で示される繰り返し単位は、具体的には下記に例示することができる。

【化 7】



10

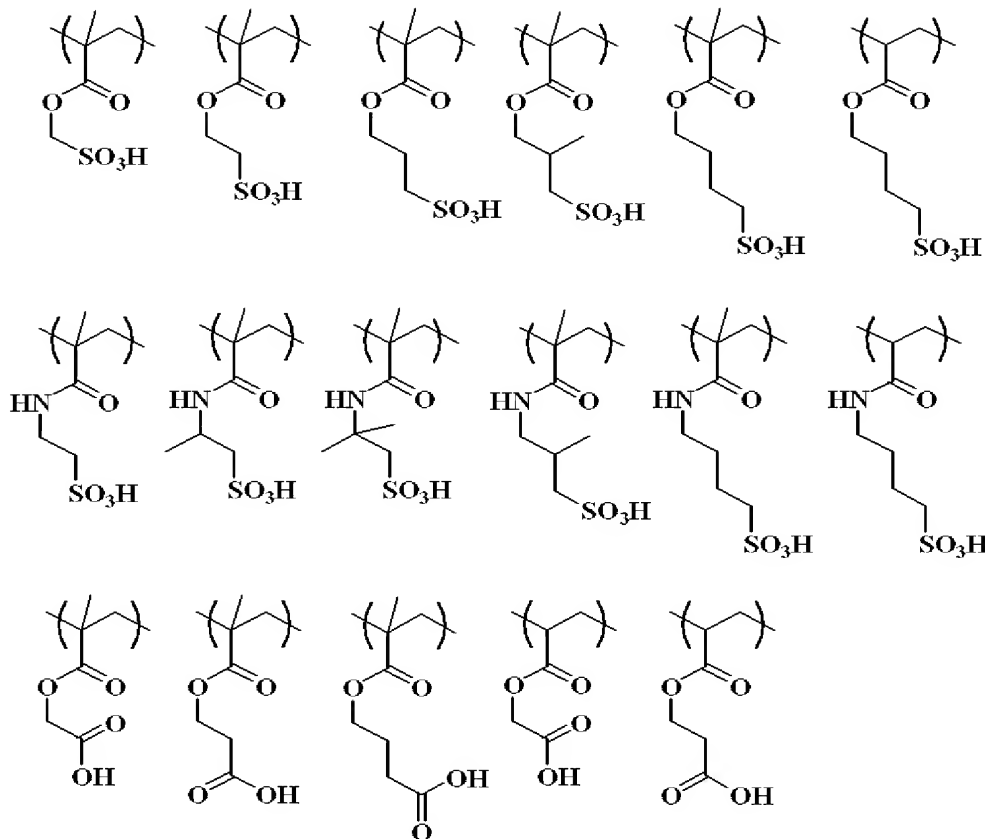
20

30

【 0 0 2 7 】

一般式（６）で示される繰り返し単位は、具体的には下記に例示することができる。

## 【化 8】



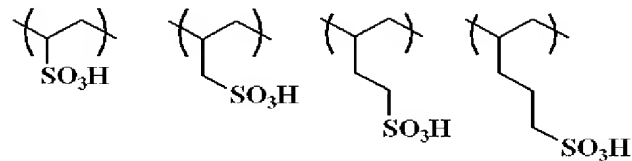
10

20

## 【 0 0 2 8 】

一般式（7）で示される繰り返し単位は、具体的には下記に例示することができる。

## 【化 9】



30

## 【 0 0 2 9 】

上記一般式（1）～（7）において、繰り返し単位 a、b、c、d、e、f、g の比率は、 $0 \leq a < 1.0$ 、 $0 \leq b < 1.0$ 、 $0 < a + b < 1.0$ 、好ましくは  $0 \leq a \leq 0.9$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq a + b \leq 0.9$ 、 $0 \leq c < 1.0$ 、 $0 \leq d < 1.0$ 、 $0 \leq e < 1.0$ 、 $0 \leq f < 1.0$ 、 $0 \leq g < 1.0$ 、 $0 < c + d + e + f + g < 1.0$ 、好ましくは  $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.9$ 、 $0 \leq f \leq 0.9$ 、 $0 \leq g \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c + d + e + f + g \leq 0.9$  の範囲である。

40

## 【 0 0 3 0 】

フッ素含有の繰り返し単位の総和とカルボキシル基、スルホ基を有する繰り返し単位の総和の割合を調整することによって、アルカリ可溶性でかつ非水溶性ポリマーにすることができる。フッ素含有基である a + b の割合が高いと非水溶性が向上するが、高すぎるとアルカリ溶解性が低下する。アルカリ溶解性基である c + d + e + f + g の割合が高いとアルカリ溶解性が向上するが、高すぎると水に溶解し易くなる。

## 【 0 0 3 1 】

本発明のレジスト上層膜材料に用いられる高分子化合物は、屈折率の調整用に、フッ素を含まないモノマーを共重合することができる。炭素数 1～20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、エーテル、エステル、ラクトンなどを有していてもよい（メタ）

50

アクリルエステルを挙げることができる。このフッ素を含まないモノマーに由来する屈折率調整用の繰り返し単位  $h$  は全体量に対して 0 モル % 以上 70 モル % 以下であるが、この単位を導入する場合、全体量に対して 0 モル % を超え、特に 5 モル % 以上が好ましい。

#### 【0032】

更に、一般式 (1) ~ (7) で示される重合体以外のモノマーを共重合することもできる。例えば、(メタ) アクリル誘導体、ビニルエーテル誘導体、ノルボルネン誘導体、ノルボルナジエン誘導体等を挙げることができる。これらに由来する繰り返し単位を  $i$  とすると、繰り返し単位  $i$  の導入量は全体量に対し 0 ~ 50 モル % であり、特に 5 ~ 30 モル % である。

ここで、 $a + b + c + d + e + f + g + h + i = 100$  モル % である。

10

#### 【0033】

本発明のレジスト上層膜材料に用いられる高分子化合物は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算の重量平均分子量が 1,000 ~ 500,000、好ましくは 2,000 ~ 30,000 であることが好ましい。重量平均分子量が小さすぎるとレジスト材料とミキシングを起こしたり、水に溶解し易くなったりする。大きすぎるとスピンコート後の成膜性に問題が生じたり、アルカリ溶解性が低下したりすることがある。

#### 【0034】

これら高分子化合物を合成するには、1つの方法としては上記繰り返し単位を得るための不飽和結合を有するモノマーを有機溶剤中、ラジカル開始剤を加え、加熱重合を行い、高分子化合物を得ることができる。重合時に使用する有機溶剤としてはトルエン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジオキサン、メタノール、エタノール、イソプロパノール等が例示できる。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス (2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等が例示でき、好ましくは 50 ~ 80 °C に加熱して重合できる。反応時間としては 2 ~ 100 時間、好ましくは 5 ~ 20 時間である。モノマー段階のスルホ基はアルカリ金属塩であって、重合後に酸処理によってスルホン酸残基にしてもよい。

20

#### 【0035】

本発明においては、上記繰り返し単位からなる高分子化合物を溶媒に溶解させてレジスト保護膜溶液とし、本発明のレジスト上層膜材料とすることが好ましい。この場合、用いられる溶媒としては特に限定されないが、レジストを溶解させる溶媒は好ましくない。例えば、レジスト溶媒として用いられるシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 *tert*-ブチル、プロピオン酸 *tert*-ブチル、プロピレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテルアセテート等のエステル類などは好ましくない。

30

40

#### 【0036】

レジスト層を溶解しない溶媒としては、炭素数 4 以上の高級アルコール、トルエン、キシレン、アニソール、ヘキサン、シクロヘキサンなどの非極性溶媒を挙げることができる。特に炭素数 4 以上の高級アルコールが好ましく用いられ、具体的には 1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、*tert*-アミルアルコール、ネオペンチルアルコール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、

50

3-メチル-3-ペンタノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-ジエチル-1-ブタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、4-メチル-3-ペンタノール、シクロヘキサノールなどが挙げられる。

# 【0037】

一方、フッ素系の溶媒もレジスト層を溶解しないので好ましく用いることができる。

このようなフッ素置換された溶媒を例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、S-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタンジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル 4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサンジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサニオニック)酸メチルエステル、2 H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1 H, 1 H, 9 H-パーフルオロ-1-ノナノール、1 H, 1 H-パーフルオロオクタノール、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-パーフルオロオクタノール、2 H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1 H, 1 H, 2 H, 3 H, 3 H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トルフルオロブタノール 1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサンジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール

10

20

30

40

50



メチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロ-1-ブタノール、2-トリフルオロメチル-2-プロパノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、4, 4, 4-トリフルオロ-1-ブタノールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。上述した溶媒の中でも、アルキルアルコール又はアルキルアルコールの炭素に結合する水素原子の一部又は全部がフッ素で置換されたフッ素化アルキルアルコールが好適である。アルキルアルコールとしては炭素数4以上、好ましくは4~6のもの、フッ素化アルキルアルコールとしては炭素数2以上、好ましくは4~10のものが特に好ましい。なお、アルキルには、鎖状アルキル及び環状アルキルの双方が含まれる。

10

#### 【0038】

本発明の非水溶性でかつアルカリ可溶性のレジスト上層膜材料を使ったパターン形成方法について説明する。まず、フォトレジスト層の上に非水溶性でかつアルカリ可溶性のレジスト上層膜材料をスピンコート法などで成膜する。膜厚は10~500nmの範囲を好ましく用いることができる。スピンコート後に40~130℃の範囲で10~300秒間ベークすることによって溶媒を揮発させる。その後、KrF又はArF液浸リソグラフィによって水中で露光する。露光後、水をスピンドライし、60~180℃で10~300秒間ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行い、アルカリ現像液で10~300秒間現像を行う。アルカリ現像液は2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が一般的に広く用いられており、本発明のレジスト上層膜の剥離とレジスト層の現像を同時に行う。

20

#### 【0039】

ここで、フォトレジスト材料の種類は、特に限定されず、公知のフォトレジスト材料を使用することができる。ポジ型でもネガ型でもよく、通常の炭化水素系の単層レジストでもよく、珪素原子などを含んだバイレイヤーレジストでもよい。KrF露光におけるレジスト材料には、ベース樹脂としてポリヒドロキシスチレン又はポリヒドロキシスチレン-(メタ)アクリレート共重合体の、ヒドロキシ基あるいはカルボキシル基の水素原子が酸不安定で置換された重合体が好ましく用いられる。

30

#### 【0040】

ArF露光におけるレジスト材料は、ベース樹脂として芳香族を含まない構造が必須であり、具体的にはポリアクリル酸及びその誘導体、ノルボルネン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-無水マレイン酸交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、ノルボルネン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、テトラシクロドデセン誘導体-マレイミド交互重合体及びポリアクリル酸又はその誘導体との3あるいは4元共重合体、及びこれらの2つ以上の、あるいはポリノルボルネン及びメタセシス開環重合体から選択される1種あるいは2種以上の高分子重合体が好ましく用いられる。

40

#### 【実施例】

#### 【0041】

以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、実施例中、GPCはゲルパーミエーションクロマトグラフィーであり、ポリスチレン換算の重量平均分子量、数平均分子量を求めた。

#### 【0042】

#### [合成例1]

50

200 mL のオートクレーブにパーフルオロ（4-メチル-3, 6-ジオキサオクト-7-エン）スルフォニルフルオリドを7.5 g、（2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル）エチルノルボルネン20 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、テトラフルオロエチレンガスを20 g、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を3 g 加え、45℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液を水酸化ナトリウム5%水溶液で処理しナトリウム塩化し、3%硝酸水溶液で処理してスルホ基とし、水洗を数回繰り返した後、ヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー1とした。

10

## 【0043】

## [合成例2]

200 mL のオートクレーブにアリルスルホン酸を10.5 g、（2-ヒドロキシ-2, 2-ビストリフルオロメチル）エチルノルボルネン20 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、テトラフルオロエチレンガスを20 g、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を3 g 加え、45℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー2とした。

20

## 【0044】

## [合成例3]

200 mL のフラスコにアクリル酸2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルを36 g、メタクリル酸5-[3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルプロピル] ビシクロ[2. 2. 1] ヘプト-2-イル12.5 g、アクリル酸4-スルホブチルを12 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を3 g 加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー3とした。

30

## 【0045】

## [合成例4]

200 mL のフラスコにアクリル酸2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルを36 g、アクリル酸を7.5 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を3 g 加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー4とした。

40

## 【0046】

## [合成例5]

200 mL のフラスコにアクリル酸2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルを36 g、アクリル酸2-カルボキシエチルを11.5 g、溶媒としてメタノールを40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを3回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を3 g 加え、65℃まで昇温後、25時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量はGPCで確認し、実施例ポリマー5とした。

50

## 【0047】

## 〔合成例 6〕

200 mL のフラスコにメタクリル酸 5-〔3, 3, 3-トリフルオロ-2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルプロピル〕 36 g、メタクリル酸-4-カルボキシシクロヘキシル 22 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65℃まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 6 とした。

【0048】

10

## 〔合成例 7〕

200 mL のフラスコにメタクリル酸 5-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチル-6, 6-ジフルオロ-ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-イル 28 g、メタクリル酸 11.5 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65℃まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 7 とした。

【0049】

20

## 〔合成例 8〕

200 mL のフラスコに(2-ヒドロキシ-2, 2-ビス(トリフルオロメチル)エチルノルボルネン 29 g、α-トリフルオロメチルアクリル酸 28 g、溶媒としてメタノールを 40 g 添加した。この反応容器を窒素雰囲気下、-70℃まで冷却し、減圧脱気、窒素フローを 3 回繰り返した。室温まで昇温後、重合開始剤として 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)を 3 g 加え、65℃まで昇温後、25 時間反応させた。この反応溶液をヘキサンに晶出させて樹脂を単離した。得られた樹脂の組成は<sup>1</sup>H-NMR、分子量は GPC で確認し、実施例ポリマー 8 とした。

【0050】

## 〔比較合成例〕

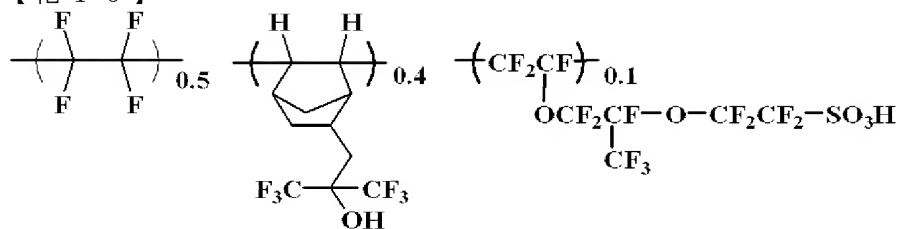
上記と同様の方法又は公知の方法により比較例ポリマー 1, 2 を合成した。

30

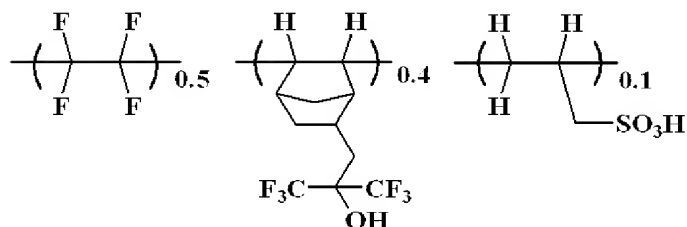
なお、比較例ポリマー 1, 2 は、いずれも非水溶性であり、かつアルカリ現像液に溶解しないものである。

【0051】

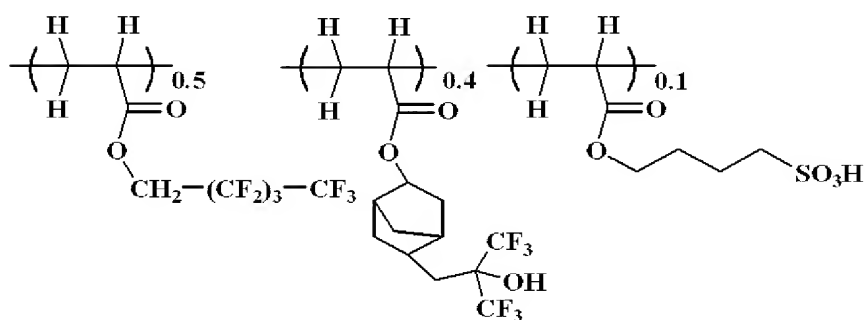
【化 1 0】



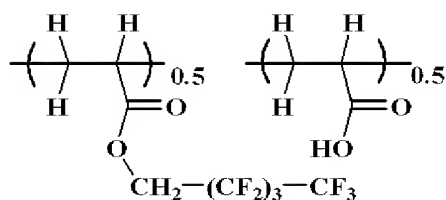
実施例ポリマー 1  
Mw32,000 Mw/Mn1.80



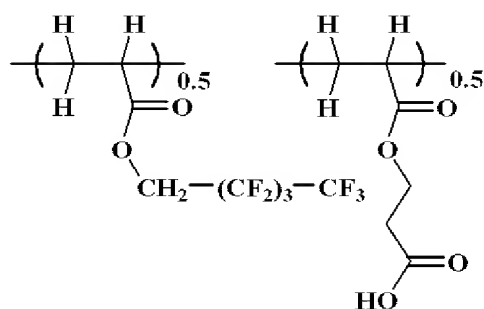
実施例ポリマー 2  
Mw13,000 Mw/Mn1.78



実施例ポリマー 3  
Mw18,000 Mw/Mn1.88



実施例ポリマー 4  
Mw16,000 Mw/Mn1.66



実施例ポリマー 5  
Mw15,000 Mw/Mn1.74

【 0 0 5 2】

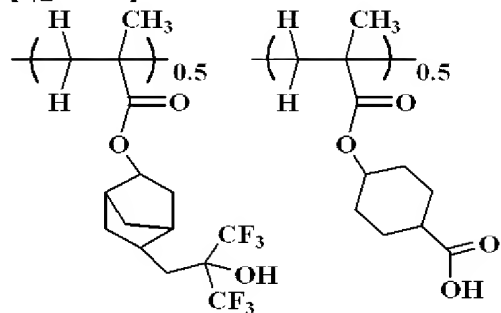
10

20

30

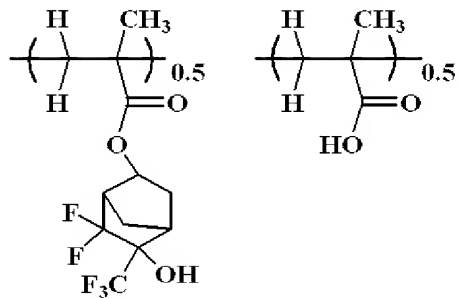
40

【化 1 1】



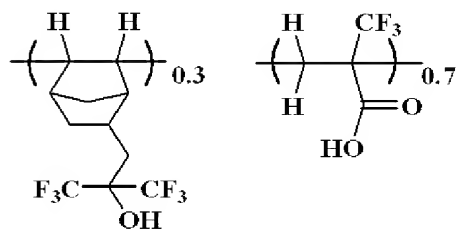
実施例ポリマー 6  
Mw13,000 Mw/Mn1.73

10



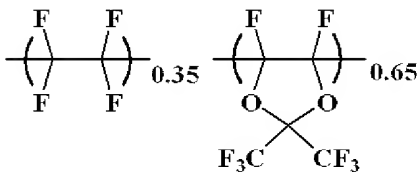
実施例ポリマー 7  
Mw12,300 Mw/Mn1.79

20

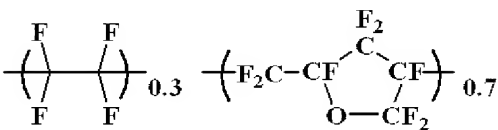


実施例ポリマー 8  
Mw8,800 Mw/Mn1.48

30



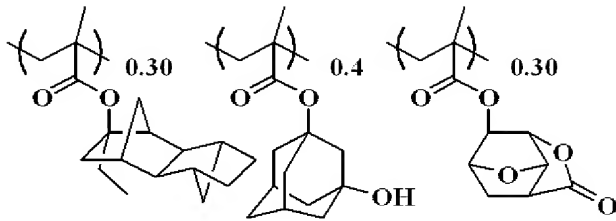
比較例ポリマー 1  
Mw23,000 Mw/Mn2.3



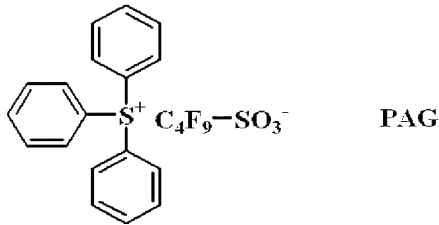
比較例ポリマー 2  
Mw27,000 Mw/Mn2.4

【 0 0 5 3】

## 【化 1 2】



レジストポリマー  
Mw8,200 Mw/Mn1.86



10

## 【 0 0 5 4】

実施例ポリマー 1～8 及び比較例ポリマー 1, 2 を、表 1 に示される溶媒に各々溶解させ、レジスト保護膜溶液を作製した。上記レジストポリマー 5 g、PAG 0.15 g、非水溶性のクエンチャーであるトリ n-ブチルアミン 0.4 g を 50 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 溶液に溶解し、0.2 μm サイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。Si 基板上に作製した日産化学製反射防止膜 ARC-29A の 87 nm 膜厚上にレジスト溶液を塗布し、130℃で 60 秒間ベークして膜厚 200 nm のレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜を塗布し、80℃で 60 秒間ベークした。擬似的な液浸露光を再現するために、露光後の膜の純水リンスを 5 分間行った。ニコン製 ArF スキャナー S305B (NA0.68 σ0.85 2/3 輪帯照明 Cr マスク) で露光し、純水をかけながら 5 分間リンスを行い、120℃で 60 秒間ポストエクスポージャーベーク (PEB) を行い、2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 現像液で 60 秒間現像を行った。

20

更に、保護膜なしで露光、純水リンス、PEB、現像を行った。また、露光後純水リンスを行わない通常のプロセスも行った。

30

ウェハーを割段し、110 nm ラインアンドスペースのパターン形状、感度を比較した。

結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 5 5】

【表 1】

保護膜用ポリマー	溶媒	110nmパターン形状
保護膜無し、露光後リンス 無しの通常プロセス	—	30mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー1 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	28mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー2 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	29mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー3 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	29mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー5 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー6 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー7 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー8 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	2-メチル-1-ブタノール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	tert-アミルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフル オロ-1-ブタノール (60g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1 -プロパノール (60g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
保護膜無し	—	30mJ/cm <sup>2</sup> T-top形状
比較例ポリマー1 (1.0g)	パーフルオロトリブチルアミン (60g)	保護膜剥離できず、 パターン解像しない
比較例ポリマー2 (1.0g)	パーフルオロトリブチルアミン (60g)	保護膜剥離できず、 パターン解像しない

10

20

30

## 【0056】

実施例ポリマー1～8及び比較例ポリマー1, 2を、表2に示される溶媒に溶解させ、レジスト保護膜溶液を作製した。上記レジストポリマー5g、PAG0.15g、水溶性のクエンチャーであるトリスメトキシメトキシエチルアミン(TMMEA)0.25gを50gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)溶液に溶解し、0.2μmサイズのポリプロピレンフィルターで濾過し、レジスト溶液を作製した。Si基板上に作製した日産化学製反射防止膜ARC-29Aの87nm膜厚上にレジスト溶液を塗布し、130℃で60秒間ベークして膜厚200nmのレジスト膜を作製した。その上にレジスト保護膜を塗布し、80℃で60秒間ベークした。擬似的な液浸露光を再現するために、露光後の膜の純水リンスを行った。ニコン製ArFスキャナーS305B(NA0.68σ0.852/3輪帯照明Crマスク)で露光し、純水をかけながら5分間リンスを行い、120℃で60秒間ポストエクスポージャーベーク(PEB)を行

40

50

い、2.38% TMAH 現像液で60秒間現像を行った。

更に、保護膜なしで露光、純水リンス、PEB、現像を行った。また、露光後純水リンスを行わない通常のプロセスも行った。

ウェハーを割段し、110nmラインアンドスペースのパターン形状、感度を比較した。

結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

保護膜用ポリマー	溶媒	110nmパターン形状
保護膜無し、露光後リンス 無しの通常プロセス	—	30mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー1 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	28mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー2 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	29mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー3 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	29mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー5 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー6 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー7 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー8 (1.0g)	イソブチルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	2-メチル-1-ブタノール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	tert-アミルアルコール (70g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフル オロ-1-ブタノール (60g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
実施例ポリマー4 (1.0g)	2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1 -プロパノール (60g)	31mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
保護膜無し	—	30mJ/cm <sup>2</sup> T-top形状
比較例ポリマー1 (1.0g)	パーフルオロトリブチルアミン (60g)	保護膜剥離できず、 パターン解像しない
比較例ポリマー2 (1.0g)	パーフルオロトリブチルアミン (60g)	保護膜剥離できず、 パターン解像しない

【0058】

更に、比較例ポリマー1, 2をパーフルオロトリブチルアミンに溶解させてレジスト膜上に塗布し、露光、PEB後、純水リンス、パーフルオロ-2-ブチルテトラヒドロフランをリンスして保護膜を剥離、PEB、現像を行った。

ウェハーを割段し、110nmラインアンドスペースのパターン形状、感度を比較した



結果を表 3 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 3】

保護膜用ポリマー	溶媒	110nmパターン形状
比較例ポリマー1 (1.0g)	パーフルオロトリブチルアミン (60g)	30mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状
比較例ポリマー2 (1.0g)	パーフルオロトリブチルアミン (60g)	30mJ/cm <sup>2</sup> 矩形形状

10

【 0 0 6 0 】

保護膜なしで露光後、水リンスを行った場合は T o p 形状になった。これは発生した酸が水に溶解したためと考えられる。一方、本発明の保護膜を使った場合は形状の変化は起こらなかった。また、従来提案されている全フッ素系のポリマーを用いた保護膜は、フロン系の溶媒を使って剥離した場合はパターン形状に問題はないが、アルカリ水での剥離ができない。

【 0 0 6 1 】

次に上記保護膜溶液をシリコン基板上に回転塗布し、80℃で60秒間ベークして厚さ35nmの保護膜を作製した。J. A. ウーラム製分光エリプソメトリを用いて波長193nmの保護膜の屈折率を測定した。結果を表4に示す。

20

【 0 0 6 2 】

【表 4】

保護膜用ポリマー	193nmにおける屈折率
実施例ポリマー1	1.54
実施例ポリマー2	1.55
実施例ポリマー3	1.56
実施例ポリマー4	1.53
実施例ポリマー5	1.50
実施例ポリマー6	1.56
実施例ポリマー7	1.58
実施例ポリマー8	1.54
比較例ポリマー1	1.38
比較例ポリマー2	1.37

30

40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 3 】

【図 1】レジスト上層保護膜の屈折率を1.3と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

【図 2】レジスト上層保護膜の屈折率を1.4と仮定した場合の反射率シミュレーション

50

を示すグラフである。

【図 3】レジスト上層保護膜の屈折率を 1.45 と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

【図 4】レジスト上層保護膜の屈折率を 1.5 と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

【図 5】レジスト上層保護膜の屈折率を 1.55 と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

【図 6】レジスト上層保護膜の屈折率を 1.6 と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

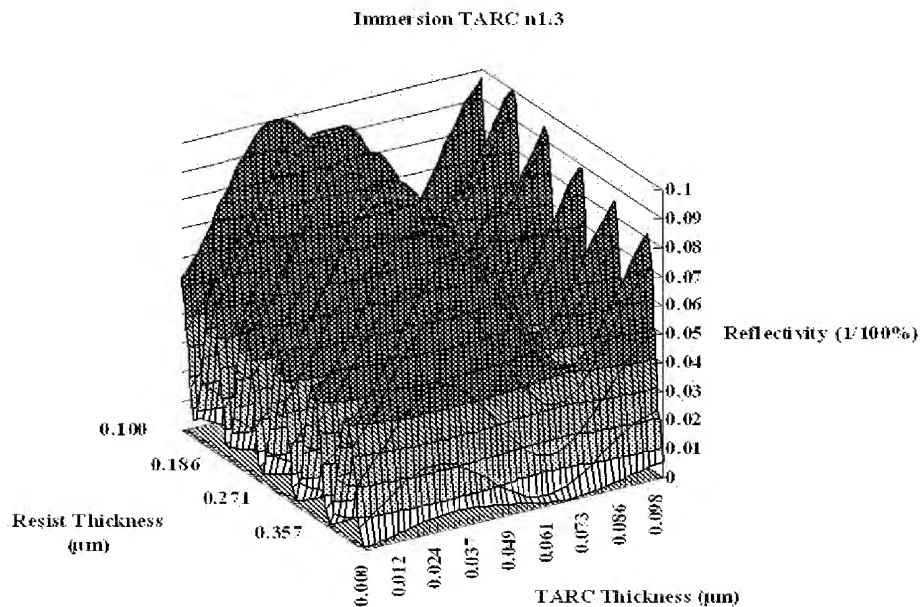
【図 7】レジスト上層保護膜の屈折率を 1.65 と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

【図 8】レジスト上層保護膜の屈折率を 1.7 と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

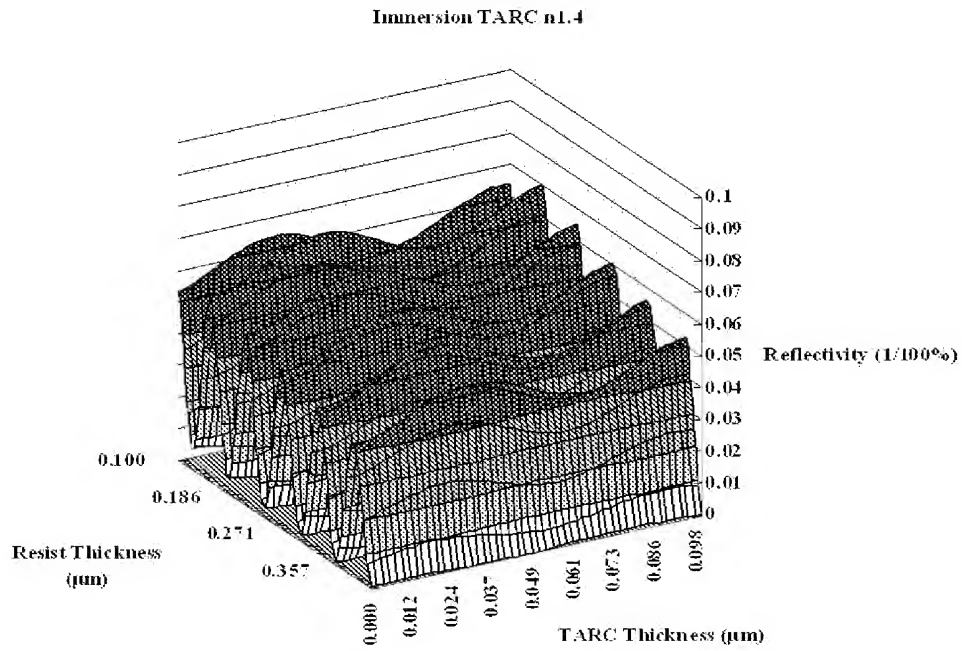
【図 9】レジスト上層保護膜の屈折率を 1.8 と仮定した場合の反射率シミュレーションを示すグラフである。

10

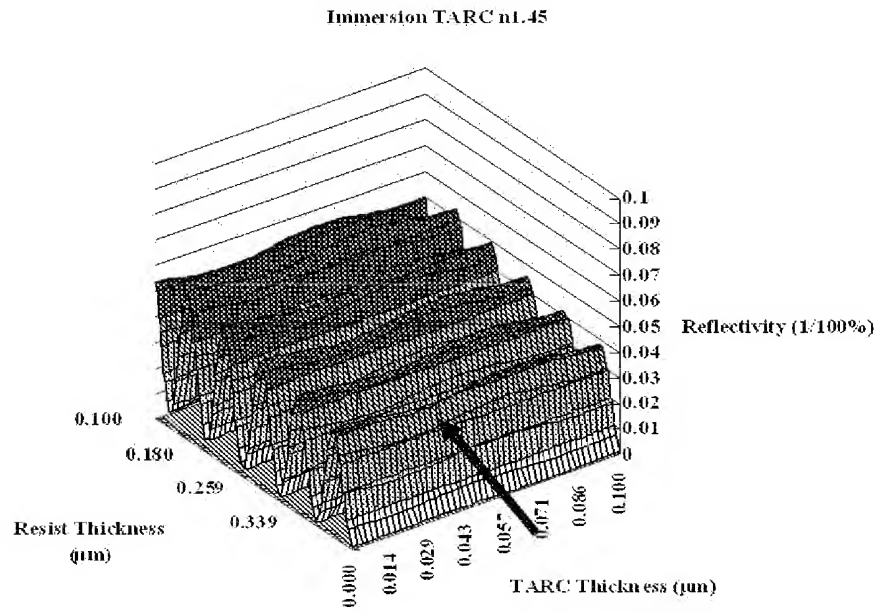
【図 1】



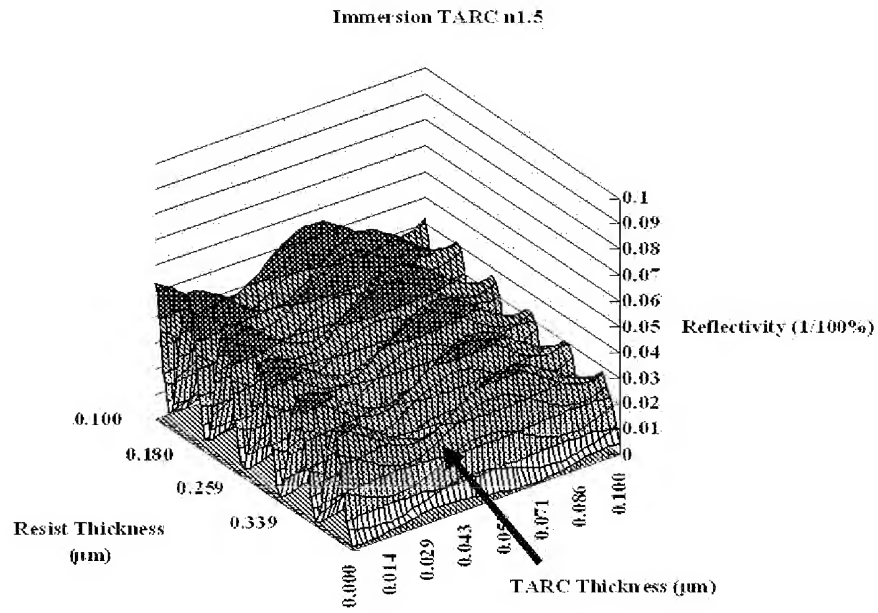
【 図 2 】



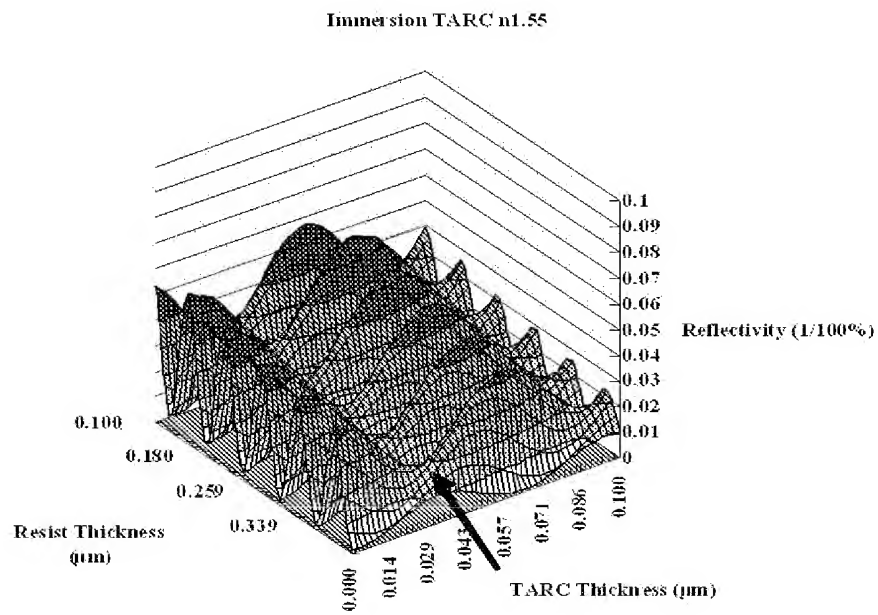
【 図 3 】



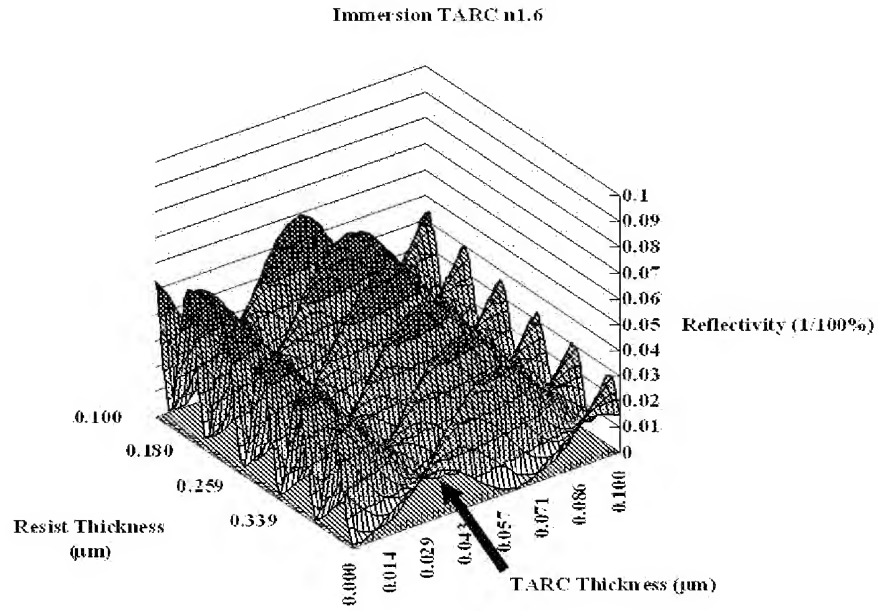
【 図 4 】



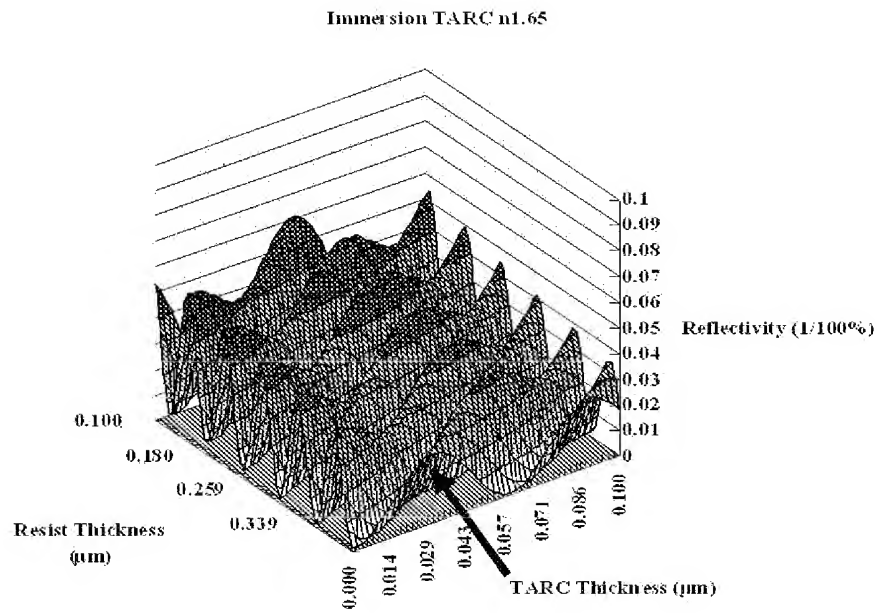
【 図 5 】



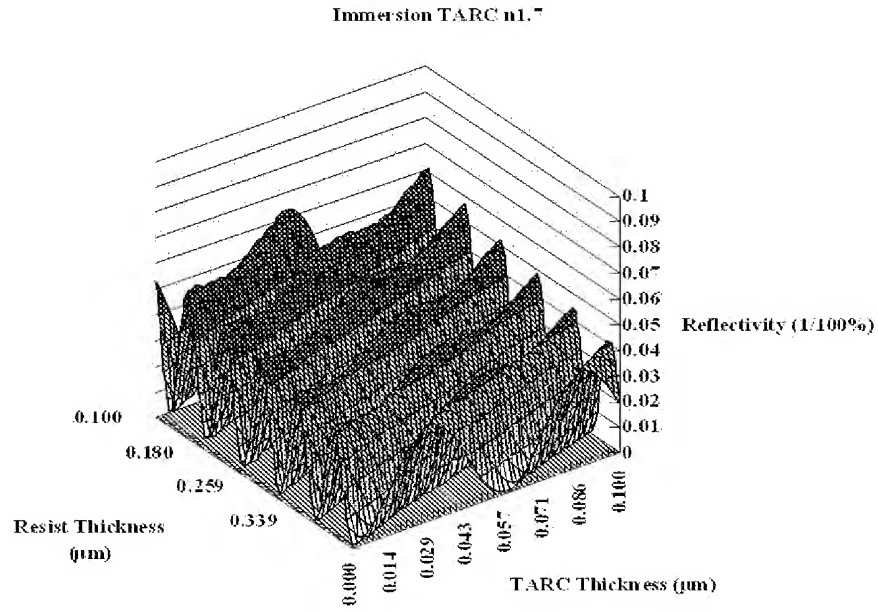
【 図 6 】



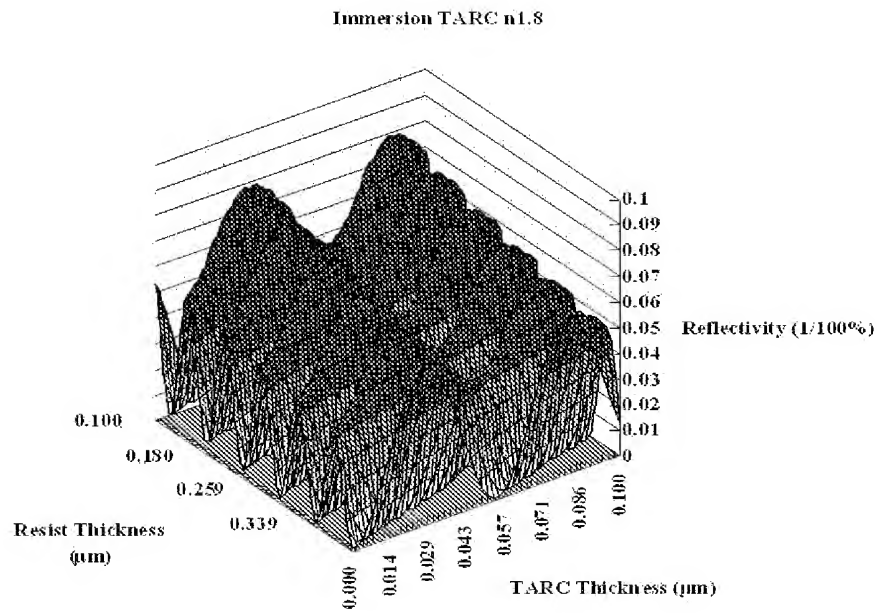
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 原田 裕次

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AB16 AC04 AC08 DA02 FA17

5F046 AA28 CB01 CB24 JA22